Ueber die

Halogenadditionsprodukte

der

Propylchinolinhalogenüre

und ein daraus gewonnenes

Monobromchinolin.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg in Baden

von

Friedrich Collischonn

aus

Frankfurt am Main.

FREIBURG IN BADEN.
Universitäts-Buchdruckerei von H. M. Poppen & Sohn
1886.

Seiner lieben Tante

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Während das Benzol leicht Additionsprodukte mit Brom und Chlor liefert, gelang es bisher nicht, diese Halogene an das Chinolin zu addieren. Wohl aber wurde von Herrn Prof. Dr. Ad. Claus in Gemeinschaft mit E. Istel[1]) ein gut charakterisiertes Dijodid erhalten. Bei der Einwirkung von Brom konnte zwar ebenfalls die Bildung eines Körpers beobachtet werden, welcher wahrscheinlich ein Additionsprodukt war, es gelang jedoch nicht, ihn rein zu gewinnen, da er sich sofort mit Bildung von Substitutionsprodukten weiter umwandelte.

Eine ähnliche Beobachtung machte La Coste bei Gelegenheit der Darstellung von Bromchinolinen[2]).

Später wurde von Herrn Prof. Claus die interessante Entdeckung gemacht, dass, im Gegensatz zum freien Chinolin, gewisse Derivate desselben sehr leicht rein zu erhaltende Halogenadditionsprodukte liefern[3]). Es wurden unter anderen solche der Cinchoninsäure und des Chinolinbenzylbetaïns dargestellt.

In besonders hervorragender Weise zeigen diese Additionsfähigkeit aber die Chinolinalkylhalogenüre, wie auch die denselben entsprechenden Nitrate, Sulfate etc.

---

[1]) Berl. Ber. 15. p. 824.
[2]) Berl. Ber. 14. p. 914.
[3]) Berl. Ber. 18. p. 1305.

Die zunächst untersuchten Körper der letzteren Art waren einige Derivate des Benzylchinolins[1]).

Fast zu gleicher Zeit mit obiger Notiz erschien auch eine ausgedehntere Arbeit von E. Ostermayer[2]) über verwandte Körper; doch behandelt dieser Autor hauptsächlich nur eine Gruppe derselben, nämlich die Chlorjodverbindungen.

Da es für die Kenntnis dieser Körperklasse von Interesse sein musste, einmal eine vollständige Reihe der möglichen Additionsprodukte des näheren zu untersuchen, fiel mir die Aufgabe zu, alle sich vom Chinolinpropyljodid-bromid und -chlorid ableitenden Halogenadditionsprodukte darzustellen.

Es war dabei die Ansicht des Herrn Prof. Claus, dass sich analoge Verbindungen jeweilig auch als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Brom und Chlor auf das **freie** Chinolin bildeten und ihre Isolierung nur mangels genügender Kenntnis ihrer Eigenschaften bis jetzt nicht gelungen sei.

Diese Ansicht hat sich bestätigt. Wenigstens ist es mit Hülfe der inzwischen gesammelten Erfahrungen leicht gelungen, ein Bromadditionsprodukt des Chinolins rein zu erhalten, dessen Darstellung weiter unten besprochen werden wird.

Die Untersuchung wurde mit dem Propylbromidchinolin begonnen.

---

[1]) Berl. Ber. 18. p. 1305.
[2]) Berl. Ber. 18. p. 591.

Darstellung des Propylbromidchinolins.

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br.$

Es wurde im Allgemeinen die von Claus und Himmelmann[1]) angegebene Methode benutzt.

Gleiche Moleküle von Chinolin und Propylbromid wurden im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz von 10% absoluten Alkohols 5—6 Stunden auf 90—100° C. erhitzt.

Auf den ersten Blick scheint die Verwendung zugeschmolzener Röhren unpraktischer, als die, ebenfalls vorgeschlagene, dickwandiger Flaschen. Die dickwandigen Flaschen — ich benutzte sowohl Sodawasserflaschen mit Patentverschluss, als auch einfache Medizingläser mit Kork — vertragen jedoch nach meinen Erfahrungen die lange Erhitzung schlecht. Es entstehen kleine Risse im Glase, namentlich wenn man die Erhitzung einmal unterbrechen muss, z. B. während der Nacht. Beim Wiederanwärmen vergrössern sich dieselben und die Flaschen werden gesprengt. Ausserdem werden die Korkverschlüsse durch die lange Einwirkung des Wasserdampfes undicht, es entweicht Propylbromid und die Ausbeute an Additionsprodukt wird geschmälert. Ich kann daher die Anwendung von Flaschen nicht empfehlen.

Durch den Zusatz von 10% Alkohol wird die Bildung des bekannten roten Farbstoffes entweder ganz verhindert oder doch sehr herabgedrückt. Zugleich bietet er noch den Vortheil, dass das entstehende Additionsprodukt zunächst fast ganz gelöst bleibt und beim

[1]) Berl. Ber. 13. p. 2045.

langsamen Erkalten im Wasserbad in prachtvollen, nur wenig gefärbten Krystallen sich abscheidet. Bricht man dann die Kapillare des Rohres ab und stellt es während 2—3 Tagen auf die Spitze, so tropft die dickflüssige Mutterlauge fast völlig ab und die Krystalle sind nach dem Abspülen mit Aether-Alkohol (30 Th. Alkohol zu 70 Th. Aether) sofort zur Weiterverarbeitung geeignet. Die Mutterlauge, welche noch unvereinigtes Chinolin und Propyljodid enthält, wird zweckmässig bei der neuen Addition wieder mit eingeschlossen.

Als Ausgangsmaterialien dienten mir als Chinolinum purum von Merk i. D. bezogenes Chinolin, welches zwischen 230—232° C. (uncorr.) überging und während mehrmonatlichen Stehens an einem mässig dunklen Ort nur wenig nachgedunkelt hatte. Auch ein scheinbar sehr reines Theerchinolin, — es hatte während mehrmonatlichen Stehens in weissem Glase seine hellgelbe Farbe nicht geändert — welches mir zufällig zu Gebote stand, wurde versucht. Es erwies sich jedoch als ganz ungeeignet: die Addition gieng schlecht und namentlich wurde massenhaft ein intensiv violettroter Farbstoff gebildet.

Das angewandte Propylbromid ging zwischen 70,5 —71,5° C. über.

Nach der oben angegebenen Methode gelingt es, etwa 80% der Componenten zur Vereinigung zu bringen. Die entstandenen Krystalle sind wasserfrei, sehr hygroskopisch und weich.

Sie sind in ganz reinem Zustande kanariengelb, gewöhnlich jedoch etwas rötlich oder bräunlich gefärbt. Sie schmelzen bei 142° C. Dieser Schmelzpunkt ist durch etwas anhaftendes Chinolin bedingt; der des ganz reinen

Präparates (siehe weiter unten) ist 148° C. In Wasser und verdünntem Alkohol sind die Krystalle sehr leicht löslich. Ferner lösen sie sich in Chloroform, jedoch nicht in Aether.

Aus der sehr konzentrierten wässerigen Lösung krystallisieren langsam farblose rautenförmige Tafeln vom Schmelzpunkt 66° C.

Bei 100° C. getrocknet verlieren sie langsam 1 Mol. Wasser.

Verlust für 1 Mol. H_2O:

Berechnet:	Gefunden:
6,66 %.	1) 6,86 %.
	2) 6,97 %.

Erhitzt man weiter bis 135—140° C., so findet ein weiterer Gewichtsverlust statt, der darauf deutet, dass noch mehr Wasser zugegen ist. Zugleich findet jedoch auch eine Zersetzung statt, und der Geruch nach Chinolin macht sich bemerklich, so dass es nicht gelingt, die noch weiter vorhandene Krystallwassermenge auf diesem Wege sicher festzustellen. Die gefundenen Zahlen schwankten zwischen $^1/_2$ — 1 Mol. Aus der weiter unten angeführten Analyse ergiebt sich jedoch, dass die Krystalle 2 Mol. Wasser enthalten.

Aus der heissgesättigten Lösung in Chloroform scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, dicke, vierseitige Prismen ab. Dieselben erweichen bei langsamem Erhitzen von 65° C. an, schmelzen völlig erst bei 128—129° C.

Wie die nähere Untersuchung lehrte, enthalten dieselben an Stelle von Krystallwasser Chloroform und zwar 1 Mol., das theilweise schon über Schwefelsäure, völlig bei 100° C. abgegeben wird.

Verlust für 1 Mol. $C H Cl_3$

Berechnet: 32,2 %. Gefunden: 31,8 %.

Das geringe Minus in der Analyse stammt daher, dass die Krystalle ein wenig verwittert waren.

An trockener Luft verwittern sie sehr rasch, und das entstandene wasserfreie Salz zieht dann begierig Wasser an.

Das so erhaltene, völlig unzersetzte, wasser- und chloroform-freie Salz ist ein weisser Körper, welcher bei 148° C. (uncorr.) schmilzt.

Die Analyse durch direkte Fällung mit Silbernitrat ergab:

Berechnet für $C_9 H_7 N . C_3 H_7 Br$:	Gefunden:
31,74 % Br.	31,64 % Br.
	31,68 % Br.

Zwei Analysen der, kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten, Krystalle aus **wässeriger** Lösung ergaben:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9 H_7 N . C_3 H_7 Br + 2 H_2 O$	
27,77 % Br.	I. 27,81 % Br.
	II. 27,96 % Br.

Halogenadditionsprodukte.

Von grosser Wichtigkeit für die Natur der bei der Einwirkung der Halogene auf die hier untersuchten Chinolinderivate entstehenden Produkte ist das Lösungsmittel, in welchem die Reaktion stattfindet.

Wenn man Additionsprodukte zu erhalten wünscht ist immer anwendbar das von Claus und Zeeh[1]) benutzte Chloroform, da es einerseits selbst nicht von den Halogenen angegriffen wird und andererseits verhindert, dass dieselben zu heftig auf die Chinolinderivate einwirken.

Es findet in Chloroformlösung weder Substitution statt, noch werden die schwächeren Halogene durch die stärkeren ganz ausgetrieben, während z. B. das Brom aus dem Propylbromidchinolin durch Chlor bei Gegenwart von Wasser sofort ausgeschieden wird.

Es sind jedoch auch Alkohol oder Aether-Alkohol unter Umständen geeignete Lösungsmittel.

Arbeitet man in Chloroformlösung, so beobachtet man stets folgende Erscheinung.

Sobald genügend Halogen zur Bildung des Additionsproduktes zugesetzt ist, theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere von fast syrupartiger Konsistenz das gebildete Produkt darstellt, das wenig Chloroform aufgenommen hat und damit zerflossen ist: Die obere Schicht ist eine Lösung des Produktes in Chloroform, worin es nur wenig löslich ist.

---

[1]) Berl. Ber. 18, p. 1305.

Es kann hier gleich bemerkt werden, dass ein Ueberschuss von Chlor nichts schadet, ein solcher von Brom die Krystallisation beeinträchtigt, und dass Jod aus weiter unten zu besprechenden Gründen überhaupt nicht im Ueberschuss zugegen sein darf.

Löslich sind die Additionsprodukte nicht in Wasser, sehr wenig in Aether und Alkohol — ausgenommen die mit Jod — wenig in Chloroform; aber sie nehmen leicht von letzterm auf, damit zu syrupösen Flüssigkeiten zerschmelzend.

Wie gegen Chloroform verhalten sie sich im Allgemeinen auch gegen Schwefelkohlenstoff und Benzol. Einige sind in heisser Salzsäure löslich.

Die Additionsprodukte des Chlors sind schwefelgelb, die des Bromes orange bis granatrot; die Dijodide sind bronzebraun, die Tetrajodide jodschwarz. Die beiden letzteren besitzen dabei meist metallischen Schimmer.

Sie sind alle relativ wenig beständige Körper: Am beständigsten sind die Jodide, am leichtesten zersetzlich die Chloride. Schon beim Liegen an der Luft verändern sich die meisten: Sie verlieren dabei Halogen, wie leicht durch den Geruch bemerkbar, und werden feucht.

Kocht man sie mit Wasser, so wird Halogen ausgetrieben und die einfachen halogenwasserstoffsauren Chinolinalkylammoniumsalze zurückgebildet. Wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, entstehen dabei nur geringe Quantitäten harziger Nebenprodukte.

Ebenso werden sie beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt. Eine Ausnahme machen die Dijodide, welche beim kurzen Erwärmen mit Alkohol unverändert bleiben; jedoch zersetzen auch sie sich zum grössten Theil, wenn man die alkoholische Lösung langsam verdunsten lässt.

Natürlich werden sie durch Lösungen von schwefliger Säure oder Natriumhyposulfit leicht unter Reduktion gelöst.

Für die Analyse wurden sie jeweilig durch verdünnte wässerige schwefelige Säure in Lösung gebracht, die Lösung darauf mit Silbernitrat im Ueberschuss gefällt, das mit ausgefallene schwefligsaure Silber durch Digestion mit überschüssiger Salpetersäure gelöst und dann in bekannter Weise weiter verfahren: Es wurden so gut übereinstimmende Zahlen erhalten.

Auch die Titration der addierten Halogenatome mit Natriumhyposulfit ist anwendbar, unter geeigneten Modifikationen wahrscheinlich bei allen. Das Nähere darüber wird bei den einzelnen Substanzen besprochen werden.

Es soll hier gleich noch erwähnt werden, dass die angegebenen Schmelzpunkte dieser Halogenadditionsprodukte im allgemeinen nur Anspruch auf den Werth von Annäherungszahlen erheben können, da es sehr schwierig ist, **völlig** unzersetzte und dabei von Lösungsmitteln freie Körper zu erhalten, und da andererseits geringe Mengen jener, wie namentlich Chloroform, den Schmelzpunkt beträchtlich beeinflussen können.

Propylbromidchinolindibromid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br. Br_2$.

Gleiche Mol. trockenes Propylbromidchinolin und Brom werden in Chloroform vereinigt. Die Reaktion ist sofort beendet, und nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleiben prachtvolle, glänzende, granatrote Krystalle, die zerrieben ein orangerotes Pulver liefern. Sie sind meist tafelförmig und gehören dem triklinen System an. Sie schmelzen bei 93° C. (uncorr.)

Man kann die Addition auch in wässeriger Lösung vornehmen, doch bietet es keine Vortheile. Dagegen ist die Bromierung in absolutem Alkohol sehr bequem, wenn man grösserer Mengen bedarf. Der Körper fällt dabei in orangeroten Blättchen aus, welche nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol sofort rein sind. Es schadet dabei überschüssig zugesetztes Brom nichts.

Die Analyse ergab:

Berechnet für 3 Br:	Gefunden:
58,25 %	I. 58,20 %
	II. 57,95 %.

Der Versuch, ein Platindoppelsalz von diesem Körper darzustellen, ergab, dass die addierten Halogenatome **nicht** mit ausfallen, sondern nur das einfache Platindoppelsalz entsteht. Dieselbe Beobachtung hat auch E. Ostermayer bei dem Chinolinchloridjodchlormethylat gemacht[1]).

---

[1]) Berl. Ber. 18. p. 600.

Propylbromidchinolindijodid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br. J_2$.

Addiert man in Chloroform, so erhält man keine schön ausgebildeten Krystalle, sondern das Ganze erstarrt faserig krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper bei langsamem Verdunstenlassen theilweise in dünnen, flachen Prismen von brauner Farbe und metallischem Glanz. Ein grosser Theil jedoch erleidet eine Umlagerung: Es scheiden sich fast schwarze Tropfen ab, die zuletzt krystallinisch erstarren und zum grössten Theil aus Tetrajodid bestehen.

Ebensowenig erhält man ein gutes Resultat, wenn man in Alkohol addiert und langsam verdunsten lässt.

Völlig rein jedoch und schön krystallisiert erhält man den Körper auf folgende Weise.

Man löst 1 Mol. Propylbromidchinolin in absolutem Alkohol und setzt etwas weniger als 1 Mol. Jod in Aether gelöst hinzu. Die Verdünnung muss so gewählt sein, dass beim Zusammengiessen nicht sofort eine Ausscheidung statthat. Man führt nun eine **rasche** Verdunstung herbei, die man am leichtesten durch lebhafte Zugluft bewirkt, der man die Lösung in flachen Schaalen aussetzt. Fast augenblicklich beginnt dann die Ausscheidung von metallisch schimmernden dünnen Prismen und Flittern von brauner Farbe und in etwa 10 Minuten schon ist sie beendet.

Mit Aether-Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet sind die Krystalle völlig rein. Schmelzp. 60° C. (uncorr.)

Analyse:

Berechnet für Br + 2 J:	Gefunden:
66,04 % Halogen.	66,03 %.

Propylbromidchinolintetrajodid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br. J_4$.

Mehr als 1 Mol. Brom oder Chlor an das Propylbromidchinolin zu addieren gelang mir nicht, und es ist, nach beim Propyljodidchinolin zu besprechenden Beobachtungen, nicht wahrscheinlich, dass solche Körper unter den gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig sind.

Wohl aber gelingt es leicht, 2 Mol. Jod zu addieren. 1 Mol Propylbromidchinolin wurde mit etwas mehr als 2 Mol. Jod in Chloroform vereinigt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Krystallmasse wurde mit Schwefelkohlenstoff und Aether ausgewaschen, bis kein freies Jod mehr zugegen war, und getrocknet. In reinem Zustand bildet der Körper Kryställchen von fast schwarzer Farbe mit grünem Reflex. Schmelzpunkt 49° C.

Analyse:

Berechnet für 1 Br + 4 J:	Gefunden:
77,16 % Halogen.	77,24 %.

Propylbromidchinolindichlorid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br. Cl_2$.

Lässt man wohl getrocknetes Chlorgas auf eine Lösung von Propylbromidchinolin in Chloroform einwirken, so erhält man einen Körper, welchem allerdings die obige procentische Zusammensetzung zukommt. Es ist jedoch, wie sich aus den folgenden Beobachtungen ergiebt, fast sicher, dass dabei eine Umlagerung der Halogenatome stattfindet, in derselben Weise, wie sie sich bei der Ein-

wirkung von Chlor auf Propyl**jodid**chinolin mit aller Sicherheit nachweisen lässt.

Es bildet sich nämlich wahrscheinlich Propylchloridchinolinbromchlorid $C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. Br Cl$. Die Chloroformlösung dunstet zu einem dicken gelben Syrup ein, aus welchem nur schwierig schwefelgelbe Blättchen krystallisieren.

Nachdem der grösste Theil des Syrups krystallinisch geworden war, wurde mit Aether-Alkohol zusammengerieben, das ganze aufs Filter gebracht und die Krystalle mit Hülfe der Wasserluftpumpe rasch noch mit Aether-Alkohol, zuletzt mit reinem Aether abgewaschen.

Die getrockneten Kystalle schmelzen bei circa 60° C.

Analyse:

Berechnet Halogen für Br + 2 Cl:	Gefunden:
46,55 %.	I. Darstellung 45,60 %.
	II. „ 45,62 %.

Das Minus erklärt sich leicht aus der Unbeständigkeit des Körpers, welcher sehr leicht Halogen verliert und Feuchtigkeit anzieht und ausserdem nur schwierig völlig von Chloroform zu befreien ist.

Die Gründe, welche mich dazu veranlassen, die oben angedeutete Umlagerung der Halogenatome anzunehmen, sind folgende:

1) Uebergiesst man den Körper mit schwefliger Säure, so nimmt er eine tief orangerote Farbe an: die Farbe der Bromadditionsprodukte. Es giebt für diese Erscheinung wohl keine andere Erklärung, als dass in dem Körper **addirtes** Brom vorhanden ist; das daneben addirte Chlor wird zuerst von der schwefligen Säure angegriffen und so entstehen dann **Brom**additionsprodukte.

2) Erwärmt man den Körper kurze Zeit mit Alkohol und lässt dann erkalten, oder lässt man die bei der Reinigung der Krystalle gewonnenen ätherisch-alkoholischen Lösungen langsam verdunsten, so krystallisieren aus denselben kleine wohlausgebildete Krystalle von granatroter Farbe, welche sich durch ihr Aussehen und ihren Schmelzpunkt (93° C.) als Propylbromidchinolindibromid charakterisieren. Der Vorgang ist hier etwas komplizierter: Der Alkohol wird oxydiert und wohl auch halogenisiert, indem sich Aldehyd, Chloral, Bromal etc. bilden. Zunächst erfolgt die Reaction wohl nach folgendem Schema:

$$3\,C_9H_7N.\,C_3H_7Cl.\,BrCl = C_9H_7N.\,C_3H_7Cl.\,Br_2 + 2\,C_9H_7N.\,C_3H_7Cl + BrH + 3\,HCl.$$

Aus diesen Produkten nun scheidet sich dann Propylbromidchinolindibromid, als die unter den gegebenen Verhältnissen beständigste und schwer löslichste der möglichen Verbindungen, krystallinisch ab, und zwar entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_9H_7N.\,C_3H_7Cl.\,Br_2 + BrH = C_9H_7N.\,C_3H_7Br.\,Br_2 + ClH.$$

Für diese Ansicht spricht auch, dass der über den Krystallen stehende Syrup in Wasser löslich ist.

Eine ganz ähnliche Beobachtung hat auch E. Ostermayer gemacht[1]): Als er eine alkoholische Lösung von Methylchloridchinolin mit Brom versetzte, erhielt er Methylbromidchinolindibromid.

3) Chlorirt man das Propylbromidchinolin in stark salzsaurer wässeriger Lösung, so beobachtet man zunächst eine gelbliche Fällung, deren Farbe bald orange wird — man bemerkt dunkelrote Tröpfchen — dann aber wieder

[1]) Berl. Ber. 18, p. 594.

in's schwefelgelbe umschlägt. Der gebildete Körper setzt sich zunächst als zähe, schmierige Masse am Boden des Gefässes ab, wird aber bald fest. Mit Aether-Alkohol ausgewaschen und getrocknet schmilzt er bei circa 58° C. Offenbar ist also derselbe Körper entstanden, wie bei der Chlorierung in Chloroformlösung: Die Form, in welcher er abgeschieden wurde, schützte ihn vor der weiteren Einwirkung des Chlors.

4) Chloriert man das Propylbromidchinolin dagegen in Eisessiglösung, so erhält man eine klare, schwachgelbe Flüssigkeit, welche nur sehr schwierig im Exsiccator krystallinisch erstarrt. In Wasser ist dieselbe trübe löslich, dabei tritt, selbst wenn man kocht, kein durch den Geruch wahrnehmbares freies Halogen auf. Es liegt also gar kein Halogenadditionsprodukt vor. Mit Natronlauge giebt die wässerige Lösung eine flockige, weissliche Fällung, die beim Erwärmen zu rotbraunem Harz zusammenschmilzt und dabei den charakteristischen angreifenden Geruch der Alkylchinolinbasen zeigt.

Versucht man in der bekannten Weise durch Behandeln mit Aether-Alkohol zu einem reinen Körper zu gelangen, so hinterbleiben auf dem Filter farblose, sehr hygroskopische Krystalle, die beim Trocknen im Exsiccator nicht verwittern und bei 99—101° C. schmelzen.

Sie sind offenbar Chinolinpropylchlorid, und die gelbe Färbung der Rohmasse ist durch Spuren eines Additionsproduktes bedingt.

Das Chlor hat hier auf das entstandene Propylchloridchinolinbromchlorid gleich weiter eingewirkt, weil der Körper sich nicht unlöslich abschied, und das Brom durch Oxydation zu Bromsäure völlig eliminirt. Ein Propylchlorid-

chinolindichlorid aber ist, wie weiter unten dargethan werden soll, nicht beständig.

Dass die hygroskopischen Krystalle wirklich Propylchloridchinolin sind, wurde noch durch folgende Reaktion bewiesen:

Sie wurden in Chloroform gelöst, mit überschüssigem Brom versetzt und die nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende, hell orange gefärbte, strahlige Krystallmasse mit Aether zerrieben und ausgewaschen. Das getrocknete Product schmilzt bei 84—85° C. und ist mit dem unten zu besprechenden Propylchloridchinolindibromid identisch.

Propyljodidchinolin:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 J.$

Diese Verbindung wurde in derselben Weise aus den Komponenten dargestellt, wie das Bromid. Die Vereinigung geht leichter von statten nnd ist nahezu quantitativ. Auch wenn man keinen Alkohohl zusetzt, ist die Farbstoffbildung nur unbedeutend; durch Alkoholzusatz wird sie ganz vermieden.

Die entstandenen wasserfreien Krystalle sind von gelber Farbe und in ihrem Habitus denjenigen des Bromides ähnlich.

Sie sind nicht hygroskopisch.

Aus konzentrierter wässeriger Lösung krystallisiert das Propyljodidchinolin in grossen rautenförmigen Tafeln von gelber Farbe. Dieselben verwittern weder, noch sind sie hygroskopisch, doch zersetzen sie sich etwas beim Liegen an der Luft, indem namentlich die Kanten eine dunklere Färbung annehmen. Jn viel höherem Masse zersetzen sich verdünnte wässerige Lösungen. Die nach dem Eintrocknen derselben bleibenden Krystalle sind nicht mehr klar in Wasser löslich, wohl aber in Alkohol. Lässt man die alkoholische Lösung verdunsten, so scheiden sich zuerst dünne Prismen von brauner Farbe ab, die sich als identisch mit dem weiter unten zu besprechenden Propyljodidchinolindijodid erweisen, danach krystallisiert das noch unzersetzte Propyljodidchinolin aus.

Beim Trocknen bei 100° C. erleidet das aus Wasser krystallisierte Propyljodidchinolin zwar einen geringen Gewichtsverlust, indem es sich bräunt, allein diese Erscheinung ist nur die Folge von etwas mechanisch eingeschlossenem Wasser und dadurch bedingte Zersetzung in höherer Temperatur. Die Krystalle sind, wie die Analyse bestätigt, **frei** von Krystallwasser. Dies steht in Uebereinstimmung mit der auch schon von Anderen, z. B. E. Ostermayer[1]), gemachten Beobachtung, dass die Alkyljodidverbindungen der Chinolinbasen im Gegensatz zu den Chloriden und Bromiden wasserfrei sind.

Analyse:

Berechnet für $C_9H_7N.C_3H_7J + 1$ Mol. H_2O: 40,06% J.

„ „ $C_9H_7N.C_3H_7J$: 42,47% J.

Gefunden: 42,36 % J.

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle schmelzen bei 137—138° C. Die Krystalle direkt aus dem Rohr gewonnen: bei 142—143° C. Die völlig trockene Substanz (siehe unten): bei 145° C.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind nahezu dieselben, wie die des Bromids.

Aus Chloroform krystallisiert das Propyljodidchinolin in prachtvollen, gelben, vierseitigen Prismen, die sehr leicht verwittern. Dieselben enthalten 1 Molekül Chloroform, das bei 100° C. leicht abgegeben wird.

Verlust für 1 Mol. Chloroform berechnet: 28,42 %.

Gefunden: 28,10 %.

Sie schmelzen, langsam erhitzt, partiell bei 92° C., dabei entweicht Chloroform, und völlige Schmelzung tritt erst bei 140—142° C. ein.

---

[1]) Berl. Ber. 18, p. 598.

Das nach dem Trocknen der chloroformhaltigen Krystalle erhaltene, völlig trockene und unzersetzte Propyljodidchinolin schmilzt bei 145° C.

Analyse der trocknen Substanz:

Berechnet für 1 J:	Gefunden:
42,47 %.	I. 42,39 %.
	II. 42,60 %.

Propylchloridchinolinjodtrichlorid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. J Cl_3$.

Leitet man getrocknetes Chlor in die Chloroformlösung des Propyl**jodid**chinolins, so färbt sich dieselbe zunächst dunkel, bis braun, trennt sich dann, indem sie wieder hellgelb wird, in zwei Schichten, und darauf beginnt die Ausscheidung eines strohgelben Körpers in verfilzten Kryställchen, die das Zuleitungsrohr leicht verstopfen. Durch weiteres Einleiten von Chlor und zeitweiliges kräftiges Durchschütteln gelingt es leicht, alles vorhandene Jodid in den gelben Körper überzuführen.

In Chloroform ist derselbe unlöslich, und diesem Umstand ist es zu verdanken, dass er überhaupt zu erhalten ist. An der Luft verliert er leicht Halogen, und daraus erklärt sich das Minus an Halogen im analytischen Befund, da während des Abwägens, Trocknens etc. ein Chlorverlust unvermeidlich ist. Schmelzpunkt 144—145° C. (uncorr.)

Berechnet Halogen für 1 J + 4 Cl: 60,82 %.

Gefunden: I. 59,53 %.

II. 59,26 %.

Erhitzt man die Verbindung mit Wasser, so wird Chlor und Jod frei, und setzt man das Kochen genügend lang fort, so resultiert eine fast klare Lösung von Propyl**chlorid**chinolin.

Aus Jodkalium macht die Verbindung Jod frei, mit welchem sie zu einem Additionsprodukte zusammentritt. Dies Verhalten kann zu einer titrimetrischen Bestimmung des addierten Halogens benutzt werden. Man digeriert das entstandene Jodadditionsprodukt mit einer bekannten und überschüssigen Menge von Natriumhyposulfit und titriert dann mit Jodlösung zurück.

Es werden so gefunden:

Berechnet das addierte Halogen als Cl: 32,19%.

Gefunden: 30,72%.

Natürlich glaubte ich zuerst in dem Propylchloridchinolinjodtrichlorid ein Propyljodidchinolintetrachlorid $C_9 H_7 N. C_3 H_7 J. Cl_4$ vor mir zu haben. Wie jedoch aus den folgenden Betrachtungen erhellt, kommt der Verbindung unzweifelhaft nicht diese, sondern die oben angegebene Constitution zu.

1) Wenn eine Lösung von Propyl**chlorid**chinolin in Salzsäure mit einer Lösung von Chlorjod, welche überschüssiges Chlor [resp. Jodtrichlorid[1])] enthält, versetzt wird, so entsteht sofort ein pulveriger gelber Niederschlag, welcher getrocknet und mit Chloroform ausgewaschen mit dem auf oben beschriebenem Weg erhaltenen Körper völlig identisch ist, seiner Darstellung nach aber nichts anderes sein kann, als Propylchloridchinolinjodtrichlorid.

[1]) Dieselbe wurde erhalten durch Einleiten von überschüssigem Chlor in pulveriges Jod, welches in Salzsäure supendiert war.

Die Chloroformauszüge hinterlassen beim Verdunsten gelbe Krystalle, welche aus dem weiter unten zu beschreibenden Propylchloridchinolinjodchlorür bestehen, welches infolge von Mangel an Chlor nebenbei entstanden ist.

Genau in derselben Weise lassen sich auch aus Propyl**bromid**chinolin die beiden eben beschriebenen Körper erhalten und mittelst Chloroform trennen. Man beobachtet dabei, wenn man die Chlorjodlösung allmählig zusetzt, vorübergehend eine Orangefärbung, das Auftreten roter Tropfen etc., aber durch einen genügenden Ueberschuss von Chlorjod wird alles Brom eliminiert.

2) Suspendiert man das Propylchloridchinolinjodtrichlorid in Chloroform und setzt unter kräftigem Schütteln langsam eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure hinzu, so wird das Pulver, indem es in Propylchloridchinolinjodchlorür übergeht, zunächst gelöst. Dann färbt sich bei weiterem Zusatz von schwefliger Säure das Chloroform tief dunkelbraunrot und wird zuletzt völlig entfärbt.

Die Färbung des Chloroforms ist jedoch nicht durch freies Jod, sondern durch ein Jodadditionsprodukt bewirkt, wie sich leicht nachweisen lässt.

Dieser Vorgang ist offenbar ganz analog dem oben beim Propylchloridchinolinbromchlorid beschriebenen und beweist, dass **addirtes** Jod vorhanden ist.

Leitet man in eine verdünnte Lösung von Propyljodidchinolin **in Wasser** Chlor, so entsteht zunächst eine braunschwarze Fällung von Jodadditionsprodukten, diese werden aber nach und nach vom Chlor angegriffen und es resultiert schliesslich eine klare Lösung von Propylchloridchinolin, welches mit Chlor keine beständigen Additionsprodukte bildet.

Propylchloridchinolinjodchlorür:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. J Cl.$

Leitet man in eine Chloroformlösung von Propyljodidchinolin nur so lange Chlor ein, bis eben ein Niederschlag entsteht, der sich beim kräftigen Schütteln nicht mehr löst, filtriert sodann ab und lässt die Lösung eindunsten, so krystallisieren daraus wohl ausgebildete, gelbe Krystallen, die an der Luft relativ beständig sind. Schmelzpunkt 87° C. (uncorr.)

Analyse:

Angewandt 0,3370 gr, daraus Halogensilber 0,4730 gr.

Halogen berechnet für 1 J + 2 Cl: 53,24 %.

Gefunden: 53,07 %.

Die Verbindung ist in heisser Salzsäure löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in flachen Nadeln.

Propyljodidchinolindibromid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 J. Br_2.$

Man vereinigt 1 Mol. Propyljodidchinolin mit 1 Mol Brom in Chloroformlösung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb der gewünschte Körper in wohl ausgebildeten Krystallen. Dieselben sind orangerot, meist tafelförmig und scheinbar trinklin. Zur Entfernung des überschüssigen

Bromes wurden sie längere Zeit über Aetzkalk getrocknet. Rascher erhält man ein reines Produkt, wenn man sie zerreibt und mit Aether auswäscht.

Schmelzpunkt 77° C. (uncorr).

0,5070 gr ergaben 0,6728 gr Halogensilber.

Berechnet Halogen für J + 2 Br: 62,52 %

Gefunden: 62,33 %.

Propyljodidchinolintetrabromid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 J. Br_4$.

Da die Darstellung eines Additionsproduktes mit 2 Mol. Chlor gelungen war, lag es nahe, auch die Gewinnung der entsprechenden Bromverbindung zu versuchen. Durch Vereinigung von 1 Mol. Jodid mit 2 oder mehreren Mol. Brom in Chloroform und **Verdunstenlassen** des Lösungsmittels wurde jedoch stets nur das Dibromid erhalten.

Es wurde daher ein anderer Weg versucht: Die Chloroformlösung wurde kräftig mit Aether zusammen gerieben. Dabei schied sich das Additionsprodukt bald als orangerotes Pulver ab, das auf dem Filter mit Aether gewaschen wurde.

An der Luft verliert es rasch Brom und daher ergab sich der Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen verschieden: Er variierte zwischen 48—58° C.

Schon daraus konnte man schliessen, dass kein einheitliches Produkt vorlag, und da auch die Analyse analog variable Zahlen ergab, ist es wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Dibromid und Tetrabromid vorlag. Jedenfalls ist das Tetrabromid so unbeständig, dass es bei gewöhn-

licher Temperatur nicht in reinem Zustand erhalten werden kann.

Uebergiesst man die Bromderivate des Propyljodidchinolins mit wässeriger schwefliger Säure, so geht ihre hellorangerote Farbe bald in dunkelrot über und wird zuletzt fast rein braun. Dies spricht dafür, dass diese Verbindungen analog den Verbindungen:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. J Cl$ und $C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. J Cl_3$

richtiger als:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br. J Br$ und $C_9 H_7 N. C_3 H_7 Br J Br_3$

anzusprechen sind. Doch lassen sich auch Gründe dagegen anführen, z. B. die Unbeständigkeit und der niedrige Schmelzpunkt des Additionsproduktes mit 4 Brom-Atomen. Ein direkter Beweis dürfte sowohl für die eine, wie für die andere Auffassung jedenfalls nur schwierig zu erbringen sein.

Propyljodidchinolindijodid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 J. J_2$.

Auch diese Verbindung wird leicht nach der für die Darstellung des Propylbromidchinolindijodids angegebenen Methode in glänzenden, sehr dünnen Prismen und Flittern von dunkel bronzebrauner Farbe erhalten. Sie ist eines der beständigsten der untersuchten Additionsprodukte.

Schmelzpunkt 62° C.

0,3731 gr lieferten 0,4763 gr Ag J.

Berechnet Jod:	68,89 %.
Gefunden:	68,97 %.

Propyljodidchinolintetrajodid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 J. J_4$.

Eine mässig verdünnte Lösung von 1 Mol. Chinolinpropyljodid wurde mit einer Lösung von 2 Mol. Jod in Aether gemischt, wobei sich sofort ein kleiner Theil des Additionsproduktes als schwarze Schmiere abschied. Von dieser wurde abgegossen und die Flüssigkeit 2 Tage bei etwa + 2° C. stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der grösste Theil des Additionsproduktes in prächtigen, kleinen, vielfach verwachsenen Täfelchen abgeschieden, welche metallischem Jod sehr ähnlich sehen. Nach dem Abspülen mit Aether waren sie rein. Die Mutterlauge lieferte nach einigen Tagen noch weitere Krystalle.

Schmelzpunkt 50° C. (uncorr.)

0,2963 gr. lieferten 0,4300 gr. Halogensilber.

Berechnet: 78,68 % Jod

Gefunden: 78,35 %.

Propylchloridchinolin:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl.$

Dieser Körper wurde aus dem Bromid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt.

Wendet man einen mässigen Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber an, so ist die Reaktion nach einstündiger Digestion in wässeriger Lösung bei etwa 80° C. glatt beendet. Im Filtrat ist kein Brom mehr nachweisbar. Es wurde zum Syrup eingedampft und die Krystallisation durch einige Partikel der festen Substanz, wie man sie durch vorsichtiges Eintrocknen eines Tropfens der Lösung erhält, eingeleitet.

Im Exsiccator begannen dann langsam grosse, farblose Krystalle anzuschiessen — die Mutterlauge war braun gefärbt —, die sich sehr hygroskopisch zeigten.

Um sie von der syrupösen Mutterlauge zu befreien, wurden sie im geschlossenen Gefäss längere Zeit mit Filterschnitzeln in Berührung gelassen.

Nach nochmaligem Trocknen über Schwefelsäure, wobei sie kein Krystallwasser verloren, waren sie fast farblos und zur Wasserbestimmung geeignet.

Schmelzpunkt circa 95° C.

24 Stunden bei 100° C. getrocknet hatten die Krystalle $^1/_2$ Mol. Wasser verloren.

Berechnet für $^1/_2$ Mol. H_2O:	4,31 %.
Gefunden:	4,41 %.

Aber schon hierbei trat eine, wenn auch nur geringe Farbstoffbildung ein, und als die Temperatur mehrere Stunden auf 130—135° C. erhalten wurde, schmolzen die Krystalle und färbten sich tief rot.

Der Gesammtverlust betrug danach 8,88 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O: 8,60 %.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle ein Mol. Wasser enthalten. Mit völliger Sicherheit aber lässt sich nur $^1/_2$ Mol. nachweisen, da bei der Austreibung des letzten halben Mol. eine gleichzeitige Zersetzung unvermeidlich ist.

Um zu einem völlig unzersetzten Produkt zu gelangen, wurde derselbe Weg eingeschlagen, der beim Bromid und Jodid zum Ziel geführt hatte: die Krystallisation aus Chloroform.

Möglichst von Wasser befreites Chlorid wurde in heissem Chloroform gelöst: Nur schwierig krystallisierten aus dieser Lösung farblose Täfelchen, und diese verloren, circa 3 Stunden bei 100° C. getrocknet, nur 3,2 % an Gewicht.

(Für 1 Mol. Chloroform berechnet sich ein Verlust von 36,5 %.)

Sie schmolzen bei etwa 100° C., was wohl der richtige Schmelzpunkt der Krystalle mit Krystallwasser sein dürfte: Solche lagen offenbar wieder vor; ein neues Zeichen, wie fest das Chlorid sein Krystallwasser hält.

Die Krystalle wurden abermals in siedendem Chloroform gelöst und die Lösung während der Herbstferien über Schwefelsäure eingedunstet.

Nun hatten sich farblose vierseitige Prismen gebildet, welche bei 79° C. schmolzen.

Dieselben wurden zerrieben und zunächst bei 50°, dann bei 100° C. getrocknet.

Nach tagelangem Trocknen waren jedoch erst 30,5 % Chloroform entwichen.

Es wurde daher die Temperatur für einige Stunden auf 110—115° C. erhöht, wodurch zwar alles Chloroform ausgetrieben wurde, zugleich jedoch auch eine geringe Zersetzung eintrat, welche sich durch Farbstoffbildung dokumentierte.

Berechnet Verlust für 1 Mol. $C H Cl_3$: 36,5 %.
Gefunden: 36,2 %.

Die chloroformhaltigen Krystalle wurden analysiert und die dabei erhaltenen Zahlen auf die reine Substanz umgerechnet.

0,6503 gr ergaben 0,11127 gr Cl = 17,11 %.
0,1790 gr ergaben 0,0309 gr Cl = 17,34 %.
Die Theorie verlangt 17,11 %.

Auch die Darstellung des Chlorides durch direkte Addition der Komponenten wurde versucht: Es wurde sowohl mit, als auch ohne Zusatz von Alkohol operiert und langes Erhitzen bei 60° und 100°, wie kurzes auf 140° C. in Anwendung gebracht.

Bei den niederen Temperaturen jedoch trat keine Addition ein und bei der hohen bildete sich sehr viel violettroter Farbstoff, und die Addition war dabei sehr gering.

Dies schlechte Resultat erklärt sich zwar zum Theil dadurch, dass das Propylchlorid des Handels nicht rein ist, andererseits aber ist auch die geringe Neigung desselben zur Addition in Rechnung zu stellen, welche nach dem Verhalten des Jodides und Bromides schon vorauszusehen war.

Propylchloridchinolindichlorid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. Cl_2$.

Möglichst trocknes Chlorid wurde in Chloroformlösung chloriert. Es resultierte eine gelbe Flüssigkeit, welche im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet wurde.

Aber selbst nach wochenlangem Stehen hatten sich keine deutlichen Krystalle gebildet, sondern es war eine klare, gelbliche, harzartige Masse zurückgeblieben. Alle Versuche, daraus durch Verreiben mit Aether etc. einen krystallinischen trocknen Körper zu erhalten, schlugen fehl. Die Masse war in Wasser trübe löslich und liess beim Kochen damit nur Spuren von freiem Halogen erkennen.

Die möglichst getrocknete Masse schmolz bei etwa 94° C.

Die Analyse lieferte 15,17 % Cl.

Für die Formel: $C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. Cl_2$ berechnet sich 38,28 % Cl. dagegen verlangt die Formel: $C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl + 1 H_2O$: 15,74% Cl.

Es lag also offenbar wieder das Ausgangsprodukt vor, welches wegen einer geringen Verunreinigung mit Additionsprodukten nicht krystallisierte.

Ursprünglich wird wohl das Additionsprodukt gebildet, dasselbe zersetzt sich aber beim Verdampfen des Chloroforms, indem sich das Chlor mit verflüchtigt.

Propylchloridchinolin dibromid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. Br_2$.

Die Vereinigung gleicher Mol. der Componenten wurde in Chloroform vorgenommen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine strahlig krystallinische, hell orangerote Masse. Sie wurde mit Aether zerrieben und ausgewaschen. Das Präparat verliert an der Luft sehr leicht Halogen. Schmelzpunkt 84°—85° C.

Analyse:

Berechnet für:	Gefunden:
2 Br. + 1 Cl 53,18% Halogen	I. 52,40%
	II. 52,21%

Prophylchloridchinolin dijodid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. J_2$.

1 Mol. des Chlorides wurde mit etwas weniger als 1 Mol. Jod in Chloroform vereinigt.

Nach langem Verweilen im Eisschrank resultierte eine strahlige Krystallmasse.

Dieselbe wurde, um überschüssiges Chlorid zu entfernen, mit absolutem Alkohol zerrieben und ausgewaschen.

Nach dem Trocknen bestand das Produkt aus glänzenden braunen Krystallfragmenten.

Aus Alkohol-Aether — in der beim Dijodid des Bromides angegebenen Weise — konnte es nicht in schönen Kryställchen gewonnen werden.

Schmelzpunkt 61°—62° C.

Analyse:

Berechnet für 1 Cl + 2 J: 62,73% Halogen
Gefunden: 62,60%

Propylchloridchinolintetrajodid:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. J_4$.

Es gelang nicht ein völlig reines Product zu erzielen. Sowohl bei der Vereinigung der Componenten in Aether-Alkohol, wie in Chloroform, blieb zuletzt eine schwarzbraune, schmierige Masse, welche nicht krystallisierte. Der Grund war die Gegenwart von freiem Jod, wie sich aus folgendem Versuch ergiebt.

Reibt man irgend ein Halogenalkylchinolin z. B. das völlig trockene Propyljodidchinolin mit überschüssigem, trockenem Jod zusammen, so verflüssigt sich das ganze und die entstandene schmierige Masse krystallisiert nicht bei Sommertemperatur: Wohl aber, wenn man das freie Jod durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff oder Aether entfernt.

Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch in wässeriger Lösung: Versetzt man eine Lösung von z. B. Propyljodidchinolin mit einer Jod-Jodkaliumlösung, so fällt zunächst pulveriges braunes Dijodid aus. Auf mehr

Jodzusatz und kräftiges Schütteln geht es in Tetrajodid über, das sich zusammenballt nnd in dichten Massen zu Boden setzt. Fügt man noch mehr Jod zu, so schmilzt der krystallinische Bodensatz zu ölig-schmierigen schwarzen Tropfen zusammen.

Das oben erwähnte Reaktionsprodukt wurde daher tüchtig mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen. Nach dieser Behandlung konnte es durch langes Trocknen über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht werden.

Die jodschwarze Masse ergab bei der Analyse:

rund 70% Halogen.

Berechnet für 1 Cl + 4 J: 75,95% Halogen.

Schmelzpunkt 35° C.

Es war also der Verbindung durch das lange Auswaschen auch ein Theil des sehr locker gebundenen Jodes entzogen worden.

Trockene Destillation

des Propylbromidchinolindibromides.

Da die Halogenadditionsprodukte der Chinolinalkylhalogenüre durch Erwärmen mit Wasser so leicht zersetzt werden, lag es nahe, auch ihr Verhalten gegen trockene Erhitzung zu prüfen. Dabei stellte sich heraus, dass viele derselben mässige Temperaturen ohne wesentliche Zersetzung ertragen; so kann Propylbromidchinolindibromid tagelang auf 100° C. erwärmt werden, ohne dass sich sein Schmelzpunkt 93° C. ändert.

Steigert man aber die Temperatur, so erfolgt Zersetzung unter Bildung farbloser, sublimierender Körper. Dabei entweicht nicht freies Halogen, sondern Halogenwasserstoff. (Ausgenommen sind jedoch jodhaltige Körper.)

Dies interessante Verhalten wurde die Veranlassung, die Reaktion näher zu studieren, und zwar zunächst am Propylbromidchinolindibromid.

Etwa 15 gr des trockenen, reinen Additionsproduktes wurden in ein Rohr eingeschmolzen und mehrere Stunden im Schiessofen auf 150° C. erhitzt, wodurch sich der Röhreninhalt in eine trägefliessende, tiefrote Masse verwandelte. Die Reaktion war jedoch noch nicht beendet und es wurde daher drei Stunden auf 180—200° C. weiter erhitzt.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhre entwich Bromwasserstoff unter mässigem Druck. Der Inhalt bestand aus farblosen Krystallblättchen, welche in eine schwärzliche, teigige Masse eingebettet waren.

In Alkohol ist die letztere leicht löslich, während sich die Krystalle nur ziemlich schwer lösen, und unter Benutzung dieses Umstandes können dieselben ziemlich rein erhalten werden.

Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung der Krystalle giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber, und durch Natronlauge wird ein gelbliches Oel von chinolinähnlichem Geruch ausgefällt.

Ich hielt die Krystalle daher anfangs für Monobromchinolinpropylbromid, enstanden einfach durch Abspaltung von Bromwasserstoff.

Um die Reaktion besser verfolgen zu können, wurde bei einem zweiten Versuch die Erhitzung in einem Kölbchen mit Vorlage im Oelbade ausgeführt. Der Inhalt schmolz zuerst und begann von etwa 170° C. an langsam Bromwasserstoff zu entwickeln. Bei 190° C. lief der Prozess zu Ende, indem der Kolbeninhalt zuletzt wieder fest wurde und ein Theil desselben in farblosen Krystallen aufsublimierte.

In der Vorlage hatte sich ein wasserhelles Destillat verdichtet, welches nach Befreiung von Bromwasserstoff durch Waschen mit Wasser einen ätherisch-süsslichen Geruch zeigte. Es bestand offenbar aus gebromten Propanen, gebildet durch völlige oder theilweise Abspaltung der Propylgruppe. Da hierbei zugleich auch gasförmige Produkte entstanden sein konnten, wurde, um auch diese zu erhalten, ein dritter Versuch wieder im zugeschmolzenen

Rohr angestellt. Die beim Oeffnen der Röhre entweichenden Gase wurden über Wasser aufgefangen, wobei sie so gut wie völlig von diesem absorbiert wurden. Sie bestanden also nur aus Bromwasserstoff und etwas Luft.

Bei dem Versuch, aus dem teigigen Röhreninhalt das Propanderivat durch Destillation mit Wasser zu isolieren, ging ein milchig getrübtes Destillat von chinolinähnlichem Geruch über, und am Boden der Vorlage sammelten sich gelbliche Tropfen, die in verdünnten Säuren leicht löslich waren.

Das bromwasserstoffsaure Salz des entstandenen Chinolinderivates wurde also schon durch Kochen mit Wasser zerlegt. Eine mit den gereinigten Krystallen vorgenommene Probe bewies, dass man in der That durch länger fortgesetztes Kochen das Salz völlig in Säure und Base spalten kann.

Um grössere Mengen Material zu erhalten, wurden neue Quantitäten im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Dabei stieg die Temperatur zufällig bis 260° C. Der Röhreninhalt war jetzt ganz verändert. Krystalle waren nicht wahrnehmbar. Neben schwarzen kohligen Massen befand sich eine farblose Flüssigkeit — gebromtes Propan. Letztere wurde abgegossen und der kohlige Rückstand mit Wasser destilliert. Das Destillat war völlig klar, nur einige Tropfen von gebromtem Propan sammelten sich am Boden. Das Chinolinderivat war also durch die hohe Erhitzung völlig wieder zerstört.

Der Retorteninhalt wurde filtriert. Das Filtrat war schwach bräunlich gefärbt und hinterliess beim Eindampfen eine sehr hygroskopische Krystallmasse, welche, wie sich später herausstellte, bromwasserstoffsaures Chinolin war.

Auf dem Filter blieb eine eigenthümlich schwammige, zähe Kohle, welche sehr schwer verbrannte und aus welcher weder durch Sublimation, noch durch irgend ein gebräuchliches Lösungsmittel etwas isoliert werden konnte.

Um solche zu weit gehende Zersetzungen für die Folge zu vermeiden, wurde die trockene Destillation mit Hülfe eines Luftbades von konstanter Temperatur bewirkt, wie es von A. Fock[1]) und dann in etwas veränderter Form von Victor Meyer[2]) empfohlen worden ist.

Als Destillationsgefäss diente ein Erlenmeyer'scher Kolben von solchen Dimensionen, dass noch ein kurzes Stück des Halses durch ein Loch im Deckel aus dem Apparate vorstand: Daran wurde ein geeignet gebogenes U-Rohr gesteckt und mit übergezogenem Gummiring gedichtet. Bei dieser Anordnung verlief der Prozess stets gleichmässig gut in etwa 3 Stunden.

Das Destillat sammelte sich im U-Rohr, das Chinolinderivat blieb zumeist am Boden des Kolbens, ein Theil sublimierte in den Hals. Zur Reinigung wurde das Destillat mit Natronbicarbonatlösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Scheidung und Reinigung des Destillationsrückstandes wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Bei dem vorliegenden Präparat wurde folgender benutzt: Der Rückstand wurde mit möglichst wenig siedendem Eisessig behandelt. Es entstand eine klare, dunkelbraune Lösung, welche beim Erkalten den grössten Theil der gelösten Krystalle wieder abschied. Dieselben wurden

[1]) Berl. Ber. 18, p. 1124.

[2]) Berl. Ber. 18, p. 2999 mit Abbildung.

mit Eisessig gewaschen, getrocknet und sublimiert. Verwendet man dazu nur mässige Quantitäten auf einmal und hält die Temperatur möglichst niedrig, so tritt nur eine ganz unbedeutende Zersetzung durch Spaltung in Base und Säure ein. Die sauren Mutterlaugen wurden nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron mit Wasserdampf destilliert. Für die Analyse wurde das Sublimat aus 50% Weingeist umkrystallisiert. Die Analyse ergab, dass es bromwasserstoffsaures Monobromchinolin war.

Bromwasserstoffsaures Monobromchinolin:

$C_9 H_6 Br N. H Br.$

Analyse:

Theorie		%	Gefunden
C_9	108	37,37	37,54
H_7	7	2,42	2,87
N	14	4,84	—
Br_2	160	55,36	55,04
	289	99,99	

Durch Fällung mit Silbernitrat wurde die Menge des salzbildenden Bromes bestimmt

0,3014 gr gaben 0,1959 gr Br Ag = 0,08326 gr Br.

Berechnet: 27,64% Gefunden: 27,62%

Die Bestimmung des Gesammtbromes wurde nach der Carius'schen Methode gemacht:

0,4115 gr gaben 0,5320 gr Ag Br = 0,22638 gr Br.

Berechnet: 55,36% Br Gefunden: 55,04%.

Die Verbrennung wurde im offnen Rohre mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ausgeführt und in Sauerstoffstrom beendet.

Das Monobromchinoliniumbromid sublimiert ohne zu schmelzen etwa von 190° C. an in farblosen, kurzen, vierseitigen Prismen, bei zu raschem Erhitzen in undeutlichen Flittern, welche durch freie Base, die leicht durch den Geruch zu konstatieren, etwas gelb gefärbt sind.

Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer unter theilweiser Zersetzung löslich, ziemlich leicht in 50% Weingeist; beim Erhitzen tritt auch hier Spaltung ein. Diese Dissociation der Salze des Bromchinolins durch Wasser ist sehr charakteristisch. Sie findet bei allen statt. Uebergiesst man irgend ein trockenes Salz mit Wasser, so entsteht sogleich eine milchige Trübung und es entwickelt sich stark der Geruch der freien Base.

In Chloroform löst sich das Monobromchinoliniumbromid so gut wie nicht, in kaltem absolutem Alkohol sehr schwer, in siedendem Eisessig leicht, ebenso in heissen verdünnten Säuren.

Aus angesäuertem Wasser erhielt ich es beim langsamen Verdunstenlassen in gelblichen Prismen.

Aus ziemlich konzentrierter weingeistiger Lösung krystallisiert es in schwach gelb gefärbten, sehr charakteristischen, briefcouvertähnlichen, vierseitigen Tafeln. Dieselben zeigen Streifung und entstehen offenbar durch Zwillingsbildung.

Monobromchinolin:

$C_9 H_6 Br. N.$

Die freie Base wurde durch Aetzkali aus der wässrigen Lösung des sublimierten Hydrobromides abgeschieden,

und mit Aether aufgenommen: Die ätherischen Auszüge wurden mit geschmolzenem Aetzbaryt getrocknet und destilliert.

Nachdem der Aether übergegangen war, stieg das Thermometer sofort auf 270° C. (Barom. 735 mm.) und die ersten Tropfen gingen über. Zwischen 272—274°C. destillierte die Hauptmenge. Die letzten Antheile gingen bis 277—278° C. über[1]).

Das Destillat war ein hellgelbes Oel von aromatischem, an Chinolin erinnernden Geruch.

Vor Licht geschützt hält es sich unverändert. Am Licht färbt es sich bräunlich.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° C. bleibt es unverändert. Das von Friedländer und Ostermayer[2]) dargestellte im Pyridinkern snbstituierte α-Chlorchinolin geht mit Wasser erhitzt schon bei 120° C. glatt in Carbostyril über.

Nach dem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbad wird es ebenfalls unverändert zurückgewonnen. (α-Chlorchinolin liefert sofort Aethylcarbostyril.)

Aus den oben erwähnten essigsauren Mutterlaugen, welche bei der Reinigung des Monobromchinoliniumbromides erhalten waren, wurde durch Destillation mit Natroncarbonat und Wasserdampf etc. ein Oel erhalten, das sich

[1]) Das benützte Thermometer zeigte bei der Destillation von chem. reinem Naphtalin, welche in demselben Gefäss und unter gleichen Umständen vorgenommen wurde, 210,5—210° C. Ein sehr genau gearbeitetes Geissler'sches Thermometer zeigte 210—210,5° C. Beide Thermometer, im Themperaturintervall 200—280° C. verglichen, liessen keine über $^1/_2$° hinausgehenden Differenzen erkennen.

[2]) Berl. Ber. 15, p. 332.

als ein Gemenge von Chinolin und Monobromchinolin erwies. Nach dem Trocknen wurde es fraktioniert destilliert. Bei 230° C. gingen die ersten Tropfen über, bis 232° C. etwa die Hälfte. Das Destillat war Chinolin. Dann stieg das Thermometer langsam bis über 270° C.

Die Fraction von 232—270° C. wurde nach der von La Coste angewandten Methode[1]) durch heisse Weinsäure, welche nur das Chinolin löst, getrennt. Aus der Lösung krystallisiert das Chinolintartrat in prachtvollen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° C.

Einfacher gelingt die Trennung, wenn man die neutralisierten essigsauren Lösungen ohne Zusatz von Natroncarbonat mit Wasserdampf destilliert. Nur das Monobromchinolinsalz wird in Base und Säure gespalten und geht über.

Auch das so gewonnene Präparat destilliert der Hauptsache nach zwischen 272—274° C.

Salzsaures Monobromchinolin:

$C_9 H_6 Br N. Cl H.$

Es wurde aus der Base und verdünnter Salzsäure hergestellt und zeigt die allgemeinen Eigenschaften des bromwasserstoffsauren Salzes.

Aus wässriger Lösung wurde es in Nadeln, aus weingeistiger in farblosen vierseitigen Tafeln, aus verdünnter Eisessiglösung in den charakteristischen, briefcouvertähnlichen Tafeln erhalten. Es sublimiert leicht, ohne vorher zu schmelzen.

[1]) Berl. Ber. 14. p. 915.

Salpetersaures Monobromchinolin:

$C_9 H_6 Br N. NO_3 H.$

Beim Vermischen der Base mit verdünnter Salpetersäure erhält man es sofort als Krystallbrei.

Umkrystallisiert bildet es meist konzentrisch angeordnete Nadeln. In kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist es schwer löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 178—179° C., wenn es, wie gewöhnlich, etwas gelblich gefärbt ist. Völlig farbloses Salz schmilzt erst bei 180° C.

Monobromchinolindichromat:

$(C_9 H_6 Br N)_2. H_2 Cr_2 O_7.$

Zwei Mol. Monobromchinolinhydrobromid wurden unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in Wasser gelöst, und etwas mehr als 1 Mol. Kaliumdichromat zugesetzt. Auch wenn man heisse und ziemlich verdünnte Lösungen anwendet, scheidet sich sofort ein Theil des Dichromates als gelbe Kryställchen ab. Beim Erkalten erhält man weitere Quantitäten, als flache, kurze Prismen, welche häufig zu baumartigen Gebilden vereinigt sind. Aus sehr verdünnten Lösungen werden treppenförmig gestreifte Kryställchen von rautenförmigem Querschnitt erhalten.

Da sich ein Gemisch von isomeren Halogen-Chinolinen am ersten durch das verschiedene Verhalten der Dichromate erkennen lässt, stellte ich, um mein Bromchinolin in dieser Richtung zu prüfen, eine grössere Quantität des Dichromates her. Ich konnte jedoch nur ein Salz erhalten, und das aus demselben regenerierte Chinolin zeigte denselben Siedepunkt, wie das direkt gewonnene.

Das Dichromat sintert bei 139° C. zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 144—145° C. (uncorr.)

Analyse:

0,1556 gr gaben 0,0370 gr Chromoxyd.

Berechnet: 16,53% Cr Gefunden: 16,32%

Schwefelsaures Monobromchinolin.

Man erhält es in farblosen Nadeln beim Abdunsten einer Lösung der Base in schwefelsaurem Wasser. Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° C. schmilzt es bei 182—183° C. (uncorr.) Beim Uebergiesen mit Wasser findet sogleich Dissociation statt.

Platindoppelsalz:

$(C_9 H_6 Br N. H Cl)_2 Pt Cl_4$.

Es wurde aus alkoholischer Lösung des salzsauren Monobromchinolins als krystallinisches Pulver gefällt und kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden.

Man erhält es dann in feinen orangegelben Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser[1]).

Analyse:

0,2064 gr gaben 0,0492 gr Platin

Berechnet: 23,82%

Gefunden: 23,83%

Silbersalz:

$(C_9\ H_6\ Br\ N)_2$. Ag NO_3.

Die Untersuchungen von Hugo Schiff[2]) haben gezeigt, dass das Chinolin mit einer ganzen Reihe von Metallsalzen eigentümliche, gut krystallisierende Verbindungen eingeht, welche der genannte Forscher als „Metallchinoline" bezeichnet. Einzelne derselben z. B. $C_9\ H_7\ N$. $Zn\ Cl_2$ gehen beim Behandeln mit Säure in gewöhnliche Doppelsalze ($C_9\ H_8\ N\ Cl$. $Zn\ Cl_2$) über, andere z. B. $C_9\ H_7\ N$. $Hg\ NO_3$ sind auch in sauren Lösungen beständig. Später beschrieben Hoogwerff und A. van Dorp ein Lepidinsalz von der Formel $(C_{10}\ H_9\ N)_2$ Ag NO_3[3]) und ein analoges Chinolinsalz $(C_9\ H_7\ N)_2$ Ag NO_3.

Auch das vorliegende Bromchinolin liefert ein solches Silbersalz. Ich erhielt es, als ich das bromwasserstoffsaure Salz in salpetersaurer Lösung behufs Brombestimmung mit

---

[1]) Das von La Coste durch Bromieren von Chinolin gewonnene Bromchinolin liefert ebenfalls ein von Krystallwasser freies Platinsalz. Dagegen giebt das synthetische Parabromchinolin ein Platinsalz mit 2 Mol. Krystallwasser.

[2]) Annalen 113. p. 112.

[3]) Berl. Ber. 13. p. 1639.

überschüssigem Silbernitrat fällte. Um das Bromsilber besser zum Absitzen zu bringen, hatte ich die Flüssigkeit erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen fand ich über dem Bromsilber voluminöse Büschel feiner, weisser Nadeln, die sich als das Silbersalz erwiesen. Aus salpetersaurem Wasser lässt sich die Verbindung unverändert umkrystallisieren. Sie schmilzt bei 172—173° C.; höher erhitzt verpufft sie unter Entwicklung roter Dämpfe.

Analyse:

0,2266 gr lieferten 0,0545 gr Ag Cl = 0,04086 gr Ag.

Für $(C_9 H_6 Br N)_2 Ag NO_3$

Berechnet: 18,42% Ag

Gefunden: 18,02% Ag

Untersuchung des Destillates.

Da bei der trockenen Destillation des Propylbromidchinolindibromides die Propylgruppe ganz abgespalten wird, war dieselbe voraussichtlich theilweise in irgend einer Form in dem flüchtigen Destillationsprodukt enthalten. Die verschiedenen Destillate wurden vereinigt, wie oben angegeben gereinigt und fraktioniert destilliert.

Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelang es, das Ganze in drei Fraktionen zu trennen.

Die erste gieng von 70—75° C. über. Sie hat einen angenehmen, süsslich ätherischen Geruch und ist **Propylbromid.**

Die zweite gieng von 138—142° C. über. Sie besitzt ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen und ist **Propylenbromid.**

Die dritte, geringere Fraktion hat keinen konstanten Siedepunkt, sondern geht unter Zersetzung, welche sich durch starke Bromwasserstoffentwicklung dokumentiert,

zwischen 160—210° C. über. Diese Fraktion besteht offenbar aus höher gebromtem Propan, bezw. Bromwasserstoffadditionsprodukten des Propylenbromides. Im Kolben bleibt jeweilig ein geringer kohliger Rückstand.

Es sind somit die Vorgänge bei der trockenen Destillation des Propylbromidchinolindibromides völlig aufgeklärt.

Sie verlaufen in der Hauptsache nach folgendem Schema:

$$2\ C_9\ H_7\ N.\ C_3\ H_7\ Br.\ Br_2 = C_9\ H_6\ Br\ N.\ Br\ H + C_3\ H_7\ Br$$

und $C_9\ H_7\ N.\ Br\ H + C_3\ H_6\ Br_2$.

Ein Theil aber verharzt und aus diesem stammt der freie Bromwasserstoff.

Trockene Destillation des Propylchloridchinolinbromchlorides:

$C_9\ H_7\ N.\ C_3\ H_7\ Cl.\ Br\ Cl$

Nachdem die Aufklärung der Reaktion bei dem Propylbromidchinolindibromid in befriedigender Weise gelungen war, lag es nahe, auch noch andere Additionsprodukte in dieser Richtung zu untersuchen. Ich wählte das Propylchloridchinolinbromchlorid, weil ich hoffte, dadurch zu einem gechlorten Chinolin zu gelangen.

Der Prozess verläuft, bei gleicher Ausführung, hier viel glatter. Die Entwicklung von Halogenwasserstoff ist sehr unbedeutend und das entstehende Salz sublimiert leichter.

Man findet dementsprechend beim Herausnehmen des Kolbens nur ganz wenig braunes Harz am Boden,

das Salz bedeckt die Wände und den Hals in fast farblosen Krystallen. Dieselben sind zum Theil sehr schön ausgebildete, glänzende, vierseitige Prismen.

Aber sie sind nicht, wie ich erwartet hatte, salzsaures Monochlorchinolin, sondern, wie die Analyse, das Verhalten der Salze etc. zeigt, salzsaures Monobromchinolin, dem nur geringe Mengen von Monochlorchinolin beigemischt sein können.

Für die Analyse wurde das Sublimat aus Eisessig umkrystallisiert.

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung in Wasser gab mit Silbernitrat einen rein weissen Niederschlag, welcher von einer verdünnten Ammoncarbonatlösung, die Bromsilber selbst beim Kochen nicht löste, schon in der Kälte leicht aufgenommen wurde. Es lag also ein chlorwasserstoffsaures Salz vor.

Die Analyse des salzbildenden Chlors ergab:

0,4148 gr gaben 0,2541 gr Ag Cl = 0,06282 gr Cl.

Berechnet für $C_9 H_6 Br N. Cl H$: 14,52 % Cl.

Gefunden: 15,12 % Cl.

Für $C_9 H_6 Cl N. Cl H$ würden sich 17,77 % Cl berechnen.

Aus verdünnter Eisessiglösung krystallisiert das Salz in den bekannten, briefcouvertähnlichen Tafeln.

Die freie Base begann bei etwa 260° zu destillieren. Die Temperatur stieg bald auf 270°, zuletzt auf 274° C. Im Uebrigen ist sie dem Monobromchinolin völlig gleich und jedenfalls das letztere gemischt mit etwas Monochlor-, chinolin. Die gewonnenen Mengen waren jedoch zu klein um eine Trennung vornehmen zu können.

Es wurden aus der freien Base in bekannter Weise einige Salze dargestellt.

Das dichromsaure Salz hat dasselbe Aussehen, wie das aus Monobromchinolin gewonnene.

Schmelzpunkt 144—145° C.

Analyse:

0,1951 gr gaben 0,0473 gr Chromoxyd.

Berechnet: 24,09 % $Cr_2 O_3$.

Gefunden: 24,24 % $Cr_2 O_3$.

Für das Dichromat des Monochlorchinolins würden sich 28,02 % $Cr_2 O_3$ berechnen.

Das salpetersaure Salz krystallisiert in Nadeln.

Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren 178—179° C.

Das Platindoppelsalz ergab bei der Analyse:

0,1713 gr gaben 0,0410 gr Platin.

Berechnet: 23,82 % Pt.

Gefunden: 23,92 % Pt.

Für das Monochlorchinolinsalz würden sich 26,39% Pt. berechnen.

Das bei der trockenen Destillation des Propylchlorid-chinolinbromchlorides erhaltene Destillat bestand aus einer klaren Flüssigkeit, die völlig unter 55° C. übergieng. Für eine fraktionierte Destillation war ihre Menge zu gering, sie bestand aber offenbar grösstenteils aus Propylchlorid.

Die trockene Destillation verläuft somit nach dem Schema:

$C_9 H_7 N. C_3 H_7 Cl. Br Cl = C_9 H_6 Br N. Cl H + C_3 H_7 Cl$

Bromwasserstoffsaures Chinolindibromid:

$C_9 H_7 N. Br H. Br_2$.

Nachdem es vergleichweise leicht gelungen war, von Additionsprodukten der Chinolinalkylhalogenüre zu substituirten Chinolinen zu gelangen, stand zu vermuthen, dass die Umwandlung der Additionsprodukte des Chinolins selbst noch leichter gehen würde.

Ueber derartige Körper finden sich verschiedene Angaben in der Litteratur.

Ein Schüler des Herrn Prof. Claus, Herr E. Istel, erhielt ein Chinolindijodid[1]), E. Ostermayer und Dittmar erhielten Chinolinchlorjodverbindungen[2]).

Diese Körper eignen sich jedoch nicht zur trocknen Destillation, da freies Jod auftritt. Ich musste reine Chlor- oder Brom-Additionsprodukte haben.

Ueber Chloradditionsprodukte findet sich nichts in der Litteratur und auch mir ist es nicht gelungen, sie zu erhalten. Nach den beim Propylchloridchinolindichlorid gemachten Erfahrungen war das vorauszusehen.

Ueber Bromadditionsprodukte finden sich folgende Angaben.

La Coste[3]) erhielt aus Brom und Chinolin in Wasser einen Körper, welchen er für $C_9 H_7 N. Br_2$ hielt; jedoch

---

[1]) Freib. Dissertat. 1882. Berl. Ber. 15. p. 820.

[2]) Mittheil. aus der chem. Versuchstation Wiesbaden und Berl. Ber. 18, p. 1615.

[3]) Berl. Ber. 14, p. 915.

nicht rein gewann. M. Grimaux[1]) giebt eine ganz kurze Notiz, dass er aus Brom und Chinolin rote Krystalle erhalten habe, die er für $C_9 H_7 N. Br_2$ und $C_9 H_6 Br N. Br_2$ ansieht. Analysen oder irgend sonstige Beweise, Angaben über Darstellung etc. sind nicht angeführt.

Herr Istel (l. c.) versuchte die Addition in Schwefelkohlenstoff, erhielt jedoch sogleich ein Substitutionsprodukt, Tetrabromchinolin.

Offenbar sind diese verschiedenen Versuche durch die ungeeignete Wahl des Lösungsmittels gescheitert.

Löst man 1 Mol. Chinolin in wasserfreiem Aether und setzt eine ätherische Lösung von etwa 3 Atomen Brom zu, so entsteht eine leichte, pulverige, gelbe Fällung. Im Verlauf einiger Stunden wird der Niederschlag dichter und vereinigt sich zuletzt zu einer strahlig-krystallinischen, dunkel-orangeroten Masse. Wendet man gewöhnlichen Aether an, so geht die Umwandlung viel rascher.

Die Krystalle sind $C_9 H_7 N. Br H. Br_2$. Der zuerst entstandene gelbe Körper ist jedenfalls $C_9 H_7 N. Br_2$, das dann mit Bromwasserstoff zu dem zweiten zusammentritt.

Der Bromwasserstoff verdankte seine Entstehung wohl theilweise einem Weingeistgehalt des Aethers, andrerseits der Bildung substituirter Chinoline; aber die Menge der letzteren kann, nach den erhaltenen Ausbeuten an bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid zu schliessen, nicht gross gewesen sein.

Diese Vorgänge wurden jedoch, als ausserhalb des Bereiches meiner Arbeit liegend, nicht eingehender untersucht.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. 1882. 1. p. 433.

Die rote Krystallmasse wurde zerrieben und zur Entfernung von Substitutionsprodukten und freiem Brom mit Aether-Alkohol, zuletzt mit reinem Aether ausgewaschen.

In heisem Chloroform zerfliesst das Produkt leicht, und aus der dunkelroten Lösung krystallisieren sehr schöne, glänzende Krystalle, welche dem Propylbromidchinolindibromid in Farbe und Aussehen sehr ähnlich sind. An der Luft verlieren sie leicht Brom und ihre Flächen werden matt. Durch diesen leichten Zerfall erklärt sich auch das Deficit in der Analyse. Schmelzpunkt 88° C.

Analyse:

0,5154 gr gaben 0,7633 gr Ag Br = 0,3248 gr Br.

Berechnet: für $C_9 H_7 N. Br H. Br_2$ 64,08% Br

Gefunden: 63,02% Br.

Für $C_9 H_7 N Br_2$ würden sich 55,36% Br berechnen.

Um die Anzahl der addierten Bromatome zu bestimmen, liess ich den Körper auf Jodkaliumlösung wirken und titrierte mit unterschwefligsaurem Natron.

Berechnet: für 1 Mol. Br 43,25%

Gefunden: 42,50%

Derselbe Körper wurde auch beim Bromieren von trocknem Chinolinhydrobromid in Chloroformlösung gewonnen. Ich erhielt ihn in dieser Weise aus dem Chinolinhydrobromid, welches bei der Erhitzung von Propylbromidchinolindibromid auf 260° C. entstanden war.

Es ist dadurch zugleich der Beweis geliefert, dass diese Substanz wirklich Chinolinhydrobromid war.

Auch das **salzsaure Chinolindibromid** konnte leicht erhalten werden. Zur Darstellung leitete ich trockene Salzsäure in eine Lösung von Chinolin in absolutem Aether. Von dem in Nadeln sich abscheidenden salzsauren

Chinolin wurde der Aether abgegossen, etwas Chloroform und etwas mehr als die berechnete Menge Brom zugefügt. Die Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten eine noch von überschüssigem Brom durchtränkte Krystallmasse, welche durch längeres Stehenlassen über Aetznatron und Schwefelsäure vollständig getrocknet wurde. So gewonnen stellt der Körper ein orangelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 100—105° C. dar. Er wurde nicht weiter untersucht. Schon beim Umkrystallisieren aus Chloroform scheint er sich theilweise zu zersetzen: Man beobachtet neben gelben, tief rote Krystalle.

Trockene Destillation des bromwasserstoffsauren Chinolindibromides

$C_9 H_7 N. Br H. Br_2$.

Wie erwartet verläuft die Reaktion ganz glatt bei 180° C. Man findet am Boden des Kolbens nach völliger Verjagung des Bromwasserstoffes eine nur wenig gefärbte Krystallmasse, welche, zerrieben und mit Chloroform ausgekocht, ein fast farbloses Krystallmehl, und zwar in fast theoretischer Menge, liefert.

(Theorie: rund 70%, erhalten 67—68%).

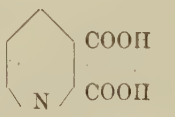
Das Chloroform hinterlässt geringe Mengen eines nach freier Base riechenden, schmierigen Harzes.

Das gewonnene bromwasserstoffsaure Monobromchinolin ist völlig identisch mit dem aus Propylbromidchinolindibromid erhaltenen. Die Identität wurde sowohl an der freien Base, wie an den Salzen nachgewiesen.

Oxydation des Monobromchinolins.

Dieselbe wurde vorgenommen in der Hoffnung einen Aufschluss über die Stellung des Bromatomes zu erlangen.

Kramer hatte bei der Oxydation von Nitrochinolinen stets die gleiche, von Hoogwerff und van Dorp bei der Oxydation von Chinolin mit Permanganat erhaltene Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure),



bekommen, wodurch unzweifelhaft festgestellt war, dass die Nitrogruppen im Benzolkern stehen. Ich erwartete aus dem Bromchinolin dieselbe Säure zu erhalten.

Die Oxydation wurde in folgender Weise bewerkstelligt.

10 gr der freien Base wurden in etwa $1^1/_2$ Ltr. Wasser vertheilt, und der auf etwa 70° C. erwärmten Mischung bei dieser Temperatur so lange von einer Lösung von Permanganat (1 : 25.) portionsweise zugefügt, als dieselbe entfärbt wurde. Die Oxydation verlief ziemlich langsam. Verbraucht wurden etwa 50—60 gr Permanganat. Zuletzt wurde durch Einleiten von Dampf

zum Sieden erhitzt, um den Braunstein besser abzuscheiden, und sodann filtriert.

Das Filtrat war nur schwach gelb gefärbt und mässig alkalisch. Es wurde mit Essigsäure neutralisiert, auf die Hälfte eingedampft und mit essigsaurem Blei gefällt.

Das ausfallende Bleisalz ist in Wasser fast unlöslich. Es wurde abfiltriert, ausgewaschen und, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zersetzt.

Die abfiltrierte Lösung der freien Säure war schwach gelb gefärbt.

Sie wurde auf dem Wasserbad nur wenig eingedampft und lieferte beim Erkalten zunächst eine Säure, welche in fast weissen, feinen, konzentrisch gruppierten Nädelchen krystallisierte. Ich will sie mit A bezeichnen.

Die Säure A ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem und wird beim Umkrystallisieren daraus in äusserst feinen, verfilzten, atlasglänzenden Kryställchen erhalten, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen und feiner Glaswolle ähnlich sehen.

Diese Säure bildet den kleineren Theil des entstandenen Oxydationsproduktes.

Nachdem die Mutterlauge der Säure A stark eingeengt worden war, krystallisierte eine zweite Säure B aus.

Die Säure B ist in nicht völlig reinem Zustand, wie sie mir vorlag, gelblich gefärbt und schmilzt bei 160° C. Ich erhielt sie einmal in konzentrisch angeordneten, harten Krystallen, welche im ganzen Habitus eine grosse Aehnlichkeit mit Chinolinsäure haben. Ein anderesmal verharzten sie etwas, in Folge zu starken Eindampfens, und ich konnte keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten.

Sie ist in Wasser leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Beide Säuren sind stickstoffhaltig. Die Säure B enthält ausserdem noch Brom.

Keine derselben ist die erwartete Chinolinsäure.

Säure B, welche mir nicht in völlig reinem Zustand vorlag, ist sofort durch ihren Bromgehalt ausgeschlossen.

Säure A unterscheidet sich durch folgendes von der Chinolinsäure.

1) Sie ist viel schwerer in Wasser löslich und kystallisiert anders. Die zum Vergleich dargestellte Chinolinsäure wurde aus Wasser stets in harten, konzentrisch angeordneten, aufrecht stehenden Täfelchen erhalten.

   Ebenso sieht das Kalksalz anders aus, als das der Chinolinsäure.

2) Die Chinolinsäure schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 190° C., wird dann wieder fest und schmilzt zum zweitenmal bei 229° C.

Dies eigenthümliche Verhalten erklärt sich dadurch, dass die eine Carboxylgruppe der Chinolinsäure sehr leicht abgespalten wird. Die dann entstehende Nikotinsäure schmilzt bei 229° C.

Bewerkstelligt man die Erwärmung sehr langsam, bez. erhält man die Temperatur längere Zeit auf 170° C., so gelingt es die Carboxylgruppe abzuspalten, ohne dass dabei überhaupt Schmelzung eintritt. Die Substanz schmilzt dann erst bei 229° C.

Die rohe, aber schon fast farblose Säure A schmolz sowohl bei langsamen, wie bei raschen Erhitzen unter leb-

haftem Aufschäumen bei 197—199° C., ohne wieder fest zu werden, nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt bis 210° C.

Leider konnte ich Mangels genügenden Materials die Untersuchung der beiden Säuren nicht zu Ende führen, es wird dies jedoch auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus durch Herrn Gadebusch geschehen.

Aus meinem Vorrath an Säure A stellte ich ein Kalksalz dar, das in schönen Nädelchen erhalten wurde.

Es ergab bei der Analyse 21,9% Krystallwasser und das trockene Salz 21,9% Calciumoxyd.

Für das Calciumsalz einer Säure von der Formel:

$$C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ NH.\,CO.\,COOH \end{cases}$$

der Oxalylanthranilsäure, + 4 H_2O würden sich 22,5% Wasser und für das trockene Salz 22,6% CaO berechnen.

Leider konnte ich die Analyse nicht wiederholen; aber da der Fehler in beiden Bestimmungen derselbe ist, ist es leicht möglich, dass er doch durch einen kleinen Wägefehler bedingt war.

Die Oxalylanthranilsäure wurde von Friedländer und Ostermayer[1]) bei der Oxydation von Carbostyril erhalten. Genannte Forscher beschreiben sie als feine, glänzend weisse Nädelchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 200° C. schmelzen.

Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass Säure A Oxalylanthranilsäure ist, doch wäre es voreilig, jetzt schon einen sichern Schluss ziehen zu wollen.

---

[1]) Berl. Ber. 5. p. 333.

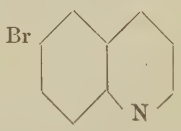
Bemerkungen über die Constitution des Monobromchinolins und der Halogenadditionsprodukte des Chinolins und seiner Derivate.

In der Litteratur finden sich zwei Angaben über Monobromchinolin, beide von La Coste.

Er erhielt die Base zuerst[1]) durch Erhitzen von Chinolin mit Brom und Wasser auf 180° C. Zugleich entstanden Di- und Tri-bromchinolin.

Die von diesen beiden und von nicht angegriffenem Chinolin getrennte Base ergab den Siedepunkt „gegen 270° C.“

Später[2]) stellte La Coste das Parabromchinolin:



synthetisch aus Parabromanilin dar und giebt den Siedepunkt dieser Base zu 276—278° C. an.

Er scheint beide für identisch zu halten und ich glaubte zuerst, dass auch das von mir erhaltene Bromchinolin mit ihnen identisch sei. Die Siedepunktdifferenzen bilden keinen genügenden Grund gegen diese Annahme.

---

[1]) Berl. Ber. 14, p. 915.
[2]) Berl. Ber. 15, p. 359.

Leider hat jedoch La Coste keine weiteren Derivate oder Salze seiner Bromchinoline dargestellt, mit deren Hülfe es möglich gewesen wäre, die Identität sicher zu beweisen.

Die im Pyridinkern substituierten Monobromchinoline sind bis jetzt nicht dargestellt. Dass ein solches vorliege, war nach dem oben angegebenen Verhalten des Körpers gegen alkoholisches Kali etc. zunächst nicht sehr wahrscheinlich.

Andererseits durfte jedoch nicht ausser Acht gelassen werden, dass in neuester Zeit einige unzweifelhaft m Pyridinkern halogenisierte Chinolinderivate untersucht worden sind, welche eine hohe Beständigkeit gegen Kalilauge zeigen, so dass erst bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr das Halogen herausgenommen werden konnte.

Ebensowenig sind das Ortho- und die beiden Metabromchinoline bekannt.

Es werden aber jetzt auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus in dessen Laboratorium die verschiedenen isomeren Bromchinoline dargestellt. Herr Tornier, welcher damit beschäftigt ist, hatte die Güte, mir etwas von seinem nach der Skraup'schen Synthese dargestellten Parabromchinolin zur Vergleichung zu überlassen.

Die Hauptmenge des noch nicht weiter gereinigten Produktes ging zwischen 273—280° C. über. Nach der Reinigung durch Umwandlung in das Sulfat etc. war der Siedepunkt der von La Coste angegebene.

Ich stellte einige Salze dar. Das in Nadeln krystallisierende Sulfat (nicht völlig rein) schmolz, längere Zeit bei 100° C. getrocknet, bei circa 182° C. Das ebenfalls in Nadeln krystallisierende Nitrat bei 181° C. Trotz dieser auffallenden

Uebereinstimmung in den Schmelzpunkten der Salze ist dies Para-Bromchinolin, entgegen der oben ausgesprochenen Vermuthung, doch nicht mit dem von mir erhaltenen identisch. Dies ergiebt sich daraus, dass die Salze des synthetischen Monobromchinolin's mit Wasser zusammengebracht **nicht dissociieren,** sogar nicht beim Kochen. Ferner aus dem Schmelzpunkt des Dichromates, welcher bei ungefähr 190—195° C. liegt.

Diese grosse Aehnlichkeit der beiden verglichenen Chinoline und die Art ihrer Verschiedenheit, in Verbindung mit den bei der Oxydation beobachteten Erscheinungen, macht folgende Schlussfolgerung sehr wahrscheinlich, wenn sie auch noch der Bestätigung durch ein genaueres Studium der Oxydation des Bromchinolins bedarf:

Das von mir erhaltene Monobromchinolin ist im Pyridinkern substituirt und zwar steht das Brom wahrscheinlich in γ-Stellung.

Es erklären sich daraus:

1) Die schwach basischen Eigenschaften des Körpers. (Bedingt durch die Gegenwart des negativen Bromes im selben Kern).
2) Die grosse Aehnlichkeit mit dem Parabromchinolin.
3) Die Beständigkeit gegen Wasser bei höherer Temperatur und gegen Kalilauge.
4) Die Vorgänge bei der Oxydation.

Die Oxydation verläuft in zwei Richtungen:

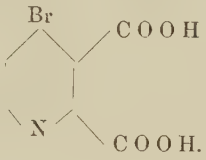
Einerseits wird der Pyridinring an der Stelle gesprengt, wo das Brom steht: Dasselbe wird herausgeworfen und Oxalylanthranylsäure (Säure A)

$$C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ NH.\,CO.\,COOH \end{cases}$$

wird gebildet.

Andererseits wird der Benzolring gesprengt, wie bei der Oxydation des Chinolins und es entsteht

Bromchinolinsäure (Säure B.):



Was die Konstitution der dargestellten Halogenadditionsprodukte des Chinolins und seiner Derivate angeht, so sind über dieselben folgende Hypothesen aufgestellt worden:

1) Die Halogenatome sind, durch Lösung einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, im Benzolkern gebunden.
2) Sie sind in derselben Weise im Pyridinkern gebunden.
3) Sie sind mit dem schon vorhandenen Halogen verkettet.
4) Sie sind molekular angelagert.

Ich glaube zwar, dass unsere bis heute erlangten Kenntnisse noch keinen völlig sicheren Schluss über die Konstitution zulassen, andererseits aber ist gerade durch meine im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen, wie aus folgenden Betrachtungen erhellt, Hypothese 2) sehr wahrscheinlich geworden.

Bei meinen Schlüssen setze ich voraus, dass alle beschriebenen Additionsprodukte **einer** Kategorie angehören, dass die Bindungsweise in allen dieselbe ist. Ich glaube kaum, dass ein stichhaltiger Beweis gegen diese Voraussetzung angeführt werden kann.

Gegen die Hypothese 1) spricht dann, dass ganz analoge Verbindungen des Pyridins[1]) bekannt sind, und die sehr lockere Bindung der Halogene.

Hypothese 3) hat die Existenz der Körper $C_9 H_7 N. J_2$, $C_9 H_7 N. J Cl$, $C_5 H_5 N. J Cl$ etc. gegen sich.

Hypothese 4), welche meines Wissens zuerst von E. Ostermayer[2]) aufgestellt wurde, hat zwar viel für sich. Die leichte Zersetzbarkeit, die leichte Umlagerung der Halogenatome und ferner die Thatsache, dass nur solche Atomkomplexe angelagert werden, welche auch für sich mehr oder weniger unter den gewöhnlichen Verhältnissen existieren, wie J_2, $J Cl$, $J Cl_3$, $Br Cl$, während die Verbindungen mit Cl_2, $Br Cl_3$ etc. nicht erhalten werden konnten: Alles das sind Eigenschaften, welche mit dieser Hypothese gut harmonieren.

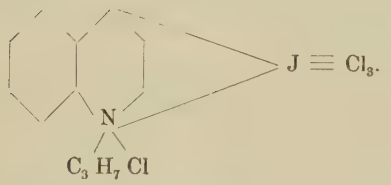
Es kann jedoch nicht geleugnet werden, dass sie im Grunde genommen keine Erklärung über die Art der Bindung ist, sondern nur besagt, dass keine der anderen Hypothesen richtig ist.

Es bleibt also nur Hypothese 2), dass die Halogenatome durch Lösung einer doppelten Bindung im Pyridinkern an diesen angelagert seien, übrig. Eine solche Umlagerung kann in zwei Weisen gedacht werden:

[1]) Berl. Ber. 18, p. 592.
[2]) Berl. Ber. 18, p. 599.

1) Die doppelte Bindung wird gelöst und an jede freie Valenz tritt ein einwerthiges Halogenatom.

2) Oder aber die Halogenatome lagern sich als zweiwerthige Gruppe an. Eines der Halogenatome wird drei- resp. fünfwerthig, eine bezw. drei seiner Valenzen sind durch Halogenatome gesättigt und mit den beiden übrigen greift es in den Pyridinkern, z. B.



Dass die Anlagerung nach Form 1) stattfindet, ist unwahrscheinlich. Es spricht dagegen die Unbeständigkeit der in Frage kommenden Körper, die leichte Umlagerung der Halogenatome und namentlich die Jodchlorür- und Jodtrichlorid-Verbindungen, welche angelagert gedacht werden müssen nicht als einzelne Atome, sondern als zweiwerthige Atomcomplexe.

Dagegen entspricht die Form 2) allen Anforderungen.

Man könnte die Hypothese 2) in dieser letzteren Form gleichsam als eine schärfere Definition des in der Hypothese 4) liegenden Gedankens bezeichnen. Was zu Gunsten der Hypothese 4) geltend gemacht werden kann, gilt auch für sie und ausserdem spricht noch sehr für dieselbe, dass das von mir dargestellte Monobromchinolin höchst wahrscheinlich γ-Bromchinolin, jedenfalls aber ein im Pyridinkern substituirtes Chinolin ist.

Auch tritt, wenn man das Claus'sche Chinolinschema wählt, die nahe Bindung des addierten Halogens mit dem Stickstoffatom deutlich hervor.

Die Fähigkeit, derartige Additionsprodukte bilden zu können, scheint eine Funktion des Pyridinkerns zu sein. M. Dittmar[1]) hat an einer grösseren Reihe von Körpern, welche einen Pyridinkern enthalten, das Additionsvermögen experimentell nachgewiesen. Dasselbe ist jedoch nicht auf den Pyridinkern beschränkt, sondern auch andere stickstoffhaltige Körper, z. B. Caffeïn[2]) liefern ganz analoge Produkte.

---

[1]) Berl. Ber. 18, p. 1612.
[2]) Berl. Ber. 18, p. 2298.

Der Güte des Herrn Privatdocenten Dr. Beckenkamp verdanke ich die krystallographische Untersuchung einiger der oben beschriebenen Substanzen. Herr Dr. Beckenkamp wird an anderem Orte — Groth's Zeitschrift für Mineralogie und Krystallographie — eine ausführliche Beschreibung veröffentlichen, hier sollen nur einige kurze Notizen gegeben werden.

Propylbromidchinolindibromid

Krystallsystem: asymetrisch.

Prismatische Krystalle gebildet von Prisma und Brachydoma. Der Prismenwinkel beträgt 43° 14′; der Domenwinkel 96° 24′. Die Auslöschung auf einer der beiden Prismenflächen bildet 14° mit der Vertikalen.

Bromwasserstoffsaures Chinolindibromid.

Krystallsystem: asymetrisch.

Die Ausbildung ist der vorigen ähnlich. Der Prismenwinkel beträgt 43° 27′, der Domenwinkel 54° 15′. Von den beiden Domenflächen ist häufig nur eine ausgebildet.

Die Schiefe der Auslöschung auf einer der Prismenflächen wurde zu 22° gefunden.

Die Krystalle verwittern, indem sie Brom verlieren, in wenigen Tagen völlig.

Propylbromidchinolin (wasserfrei).

Krystallsystem: asymetrisch.

Meist tafelförmige Krystalle durch Vorherrschen des Brachypinakoides; ausser diesem treten gewöhnlich die beiden Prismen und die Basis auf; zuweilen sind die Krystalle auch nach der Vertikalen verlängert.

Es wurden beobachtet:

$$0\,P : \infty\,\breve{P}\,\infty = 58^1/_2{}^0$$
$$0\,P : \infty\,,'P = 64^1/_2{}^0$$
$$0\,P : \infty\,P,' = 57^1/_2{}^0$$

Die Krystalle werden an der Luft schon nach wenigen Minuten feucht und matt.

Es sei mir gestattet, Herr Dr. Beckenkamp auch an dieser Stelle meinen besten Dank für diese Notizen auszusprechen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Adolf CLAUS ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Adolf CLAUS auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die mir stets in liebenswürdigster Weise ertheilte Belehrung und Unterstützung auszusprechen. Ebenso erlaube ich mir Herrn Prof. Dr. C. WILLGERDDT und Herrn Privatdozent Dr. ELBS für ihren mir des öftern gewährten Rath bestens zu danken.

Friedrich Collischonn.